

© 1992

ЯМР  $^{27}\text{Al}$  В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{AlO}_3$ Л. С. Воротилова, С. Н. Иванов, В. С. Касперович,  
Е. В. Чарная, Е. Н. Хазанов

Проведены исследования ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в твердых растворах  $\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{AlO}_3$  для  $x = 1, 0.93$  и  $0.90$ . Показано, что спектр ЯМР для  $x < 1$  состоит из основной совокупности линий, совпадающей со спектром ЯМР чистого иттриевого алюмината, и дополнительного спектра, возникающего вследствие парамагнитного сдвига, индуцируемого ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Характер спектра в смешанных кристаллах указывает на наличие элементов ближнего порядка замещения. Обсуждаются наиболее вероятные варианты структуры смешанных алюминатов.

В настоящей работе представлены результаты исследований ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{27}\text{Al}$  в кристаллах  $\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{AlO}_3$  для  $x = 1, 0.93$  и  $0.90$ . Смешанные кристаллы иттрий-эрбиевых алюминатов используются в различных областях современной физики и, в частности, в физике лазеров. Тем не менее данные по ЯМР имеются только для  $\text{YAlO}_3$  [1].

Измерения проводились на стационарном спектрометре ЯМР широких линий во внешнем магнитном поле с индукцией  $B_0 = 1$  Т при температурах 295 и 77 К. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных вдоль кристаллографических осей. Внешнее поле ориентировалось в плоскости (001) кристаллов, и в процессе измерений образцы могли поворачиваться вокруг оси [001].

Результаты, полученные для чистого иттриевого образца ( $x = 0$ ), полностью соответствуют данным [1]. Поскольку локальное окружение ионов Al ниже кубической (пространственная симметрия алюминатов  $P_{6mm}$ ), спин Al  $I = 5/2$  и в элементарной ячейке содержит четыре формульных единицы  $\text{YAlO}_3$ , то имеются четыре неэквивалентные позиции Al в кристаллической решетке и спектр ЯМР при произвольной ориентации образца в магнитном поле должен состоять из 17 линий: центральной, несмещенной линии, обусловленной переходами между уровнями с магнитными квантовыми числами  $m = \pm 1/2$  (квадрупольный сдвиг второго порядка мал [1] и в пределах погрешности не сказывается на положении компонента), и по восемь сателлитов с обеих сторон от центральной линии, обусловленных переходами  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Однако если внешнее поле лежит в одной из кубических плоскостей, то в этом случае остаются только два неэквивалентных положения ионов Al и в спектре  $^{27}\text{Al}$  наблюдается девять линий.

Угловая зависимость резонансных частот сателлитов при повороте образца вокруг оси [001] описывается обычными соотношениями для квадрупольных сдвигов первого порядка [2] с константами, совпадающими с [1]:  $e^2qQ/\hbar = 1.4$  МГц и  $\eta = 0.75$ , где  $e$  — заряд электрона,  $eq$  —  $zz$ -компонента тензора градиента внутрикристаллического электрического поля в главных осях,  $Q$  — квадрупольный момент алюминия,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\eta$  — параметр асимметрии. При этом ширина центральной компоненты спектра, равная расстоянию между минимумом и максимумом производной линии поглощения, составляет около 7 МГц.

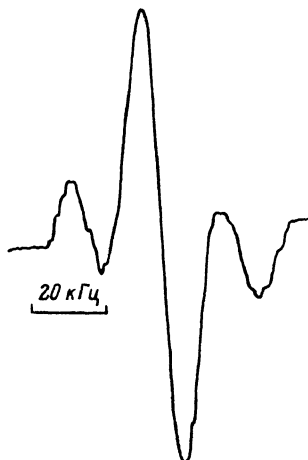


Рис. 1. Основная и дополнительная составляющие центральной линии спектра ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в кристалле  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{AlO}_3$ .

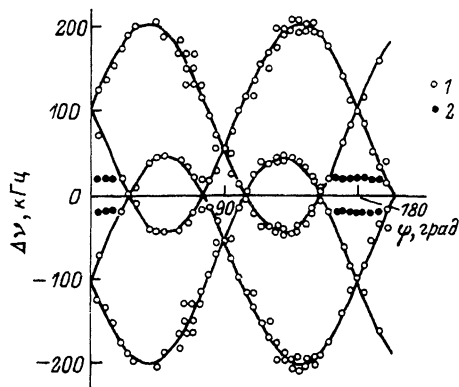


Рис. 2. Зависимость сдвигов  $\Delta\nu$  частот ближайших спутников ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) (1) и дополнительных центральных линий (2) для двух неэквивалентных позиций Al от угла  $\varphi$  между осью [100] кристалла  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{AlO}_3$  и вектором  $\mathbf{B}_0$ .

Сплошные линии — расчет по данным [1] для чистого иттриевого алюмината.

В смешанных кристаллах структура ЯМР несколько усложняется. Наряду с совокупностью линий, имеющих тот же вид, что и в  $\text{YAlO}_3$ , появляются дополнительные компоненты, изменяющие свое положение при повороте образца в магнитном поле. Наиболее отчетливо видны две дополнительные линии, симметричные относительно центральной составляющей (рис. 1). В области углов  $\varphi$  от 155 до 205 ( $\varphi$  — угол между направлением вектора  $\mathbf{B}_0$  и осью [100] кристаллов) сдвиг этих дополнительных линий в пределах погрешности остается постоянным и равным 20 кГц (рис. 2). При других ориентациях образцов положение дополнительных линий трудно определить с хорошей точностью, так как они накладываются на спутники.

Угловая зависимость линий, отвечающих основной совокупности, в пределах погрешности описывается теми же параметрами квадрупольного взаимодействия, что и в чистом иттриевом алюминате. На рис. 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные для образца с  $x = 0.90$  и расчетные кривые с параметрами  $e^2qQ/\hbar$  и  $\eta$  из [1]. Отличие основной совокупности линий в смешанных кристаллах и спектрах ЯМР чистого иттриевого алюмината состоит только в незначительном уширении резонансных линий; так, например, для образца  $x = 0.93$  ширина центральной компоненты составляет 9 кГц, а для образца  $x = 0.90$  — около 10 кГц.

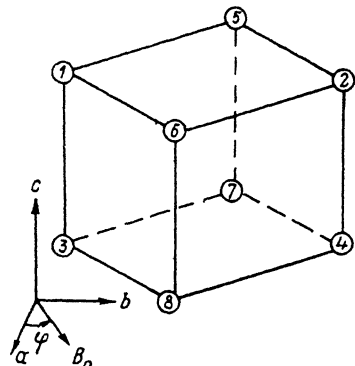
Появление дополнительных линий можно объяснить парамагнитным сдвигом, индуцируемым ионами  $\text{Er}^{3+}$ . В смешанных алюминатах  $\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{AlO}_3$  ионы  $\text{Er}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$ , причем это замещение ввиду близости ионных радиусов иттрия и эрбия не приводит к существенным изменениям межатомных расстояний и искажениям элементарной ячейки. Таким образом, поскольку в чистом иттриевом алюминате ионы алюминия находятся в окружении 8 ионов иттрия, образующих слегка искаженный куб, то в смешанном кристалле в части вершин куба будут находиться ионы эрбия (рис. 3). Наличие парамагнитных ионов в ближайшем окружении Al вызывает сдвиг частоты ЯМР, величина которого дается выражением [2]

Положения ионов кислорода не показаны.

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \sum_i \frac{\langle \mu_i \rangle}{r_i^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядра  $^{27}\text{Al}$ , индекс  $i$  нумерует соседние ионы  $\text{Eg}$ ,  $\langle \mu_i \rangle$  — эффективный магнитный момент ионов  $\text{Eg}^{3+}$ ,  $r_i$  — расстояние между  $\text{Al}$  и  $i$ -м ионом  $\text{Eg}$ ,  $\theta_i$  — угол между  $r_i$  и  $\text{B}_0$ . Эффективный момент  $\langle \mu \rangle$   $\text{Eg}^{3+}$  для кристаллов  $\text{Y}_x\text{Eg}_{1-x}\text{AlO}_3$  сводится к среднему дипольному моменту, поскольку расстояния между  $\text{Al}$  и  $\text{Eg}$  составляют более 0.3 нм, что превышает протяженность электронных функций  $\text{Eg}^{3+}$ . Вследствие этого  $\langle \mu \rangle$  можно рассчитывать по формуле  $[\text{I}] \langle \mu \rangle = (g\beta) J(J+1) \text{B}_0 / (3k_B T)$ , где  $g$  — электронный  $g$ -фактор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $J$  — полный механический момент иона  $\text{Eg}^{3+}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. (Отметим, что  $\langle \mu \rangle$  обратно пропорционален температуре).

Хорошее согласие между экспериментальными значениями  $\Delta\nu$  и теоретическими оценками на основании (1) достигается, если предположить, что ион  $\text{Eg}$  замещает один из ионов  $\text{Y}$  в любом из 8 положений около  $\text{Al}$ , причем положениями 1—4 (рис. 3) и положениями 5—8 соответствует противоположный знак. Для  $155^\circ < \varphi < 205^\circ$  при комнатной температуре расчетная величина  $\Delta\nu$  — 20 кГц, а при 77 К — около 130 КГц, что в пределах погрешности совпадает с экспериментально наблюдаемыми сдвигами центральной компоненты (рис. 1, 2). Такое предположение означает, что ионы эрбия равномерно распределены по решетке твердого раствора, так что для концентрации  $x = 0.90$  один ион  $\text{Eg}$  находится в ближайшем окружении 8 из 10 ионов  $\text{Al}$ , а для концентрации  $x = 0.93$  один ион  $\text{Eg}$  находится в ближайшем окружении приблизительно 50% ионов  $\text{Al}$ . Однако такое распределение абсолютно не согласуется с соотношениями интенсивностей основных и дополнительных центральных линий (рис. 1), равными 6:1:1 для  $x = 0.90$  и 30:1:1 для  $x = 0.93$ , при том что ширина дополнительных компонент спектра практически не отличается от ширины основной компоненты и составляет для обоих смешанных кристаллов 9 кГц. В связи с этим следует рассмотреть другие возможности размещения ионов  $\text{Eg}$  в решетке алюмината. В случае отсутствия каких-либо элементов порядка в замещении ионов  $\text{Y}$  ионами  $\text{Eg}$  [4] количество ионов  $\text{Eg}$  в ближайшем окружении ядер  $\text{Al}$  флуктуирует около средней величины, задаваемой концентрацией твердого раствора  $x$ . Амплитуда флуктуаций определяется гауссовским законом [5]. Таким образом, существует значительная вероятность того, что в ближайшем окружении ионов  $\text{Al}$  могут находиться 2, 3 и т. д. ионов  $\text{Eg}$ . Если два иона  $\text{Eg}$  в окружении  $\text{Al}$  находятся в положениях, например, 1 и 5 (рис. 3), когда индуцируемые ими парамагнитные сдвиги компенсируются, то в такой ситуации центральная компонента спектра ЯМР алюминия остается несмещенной, т. е. совпадает с центральной компонентой спектра ЯМР чистого  $\text{YAlO}_3$ . Аналогичная возможность имеется при любом четном числе ионов  $\text{Eg}$  в окружении  $\text{Al}$ . В принципе такое распределение позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое соотношение интенсивностей основной и дополнительных центральных составляющих спектра ЯМР, однако только если внешнее поле  $\text{B}_0$  лежит в плоскости (001). При отклонении  $\text{B}_0$  от плоскости компенсация парамагнитных вкладов нарушается и основная компонента должна уширяться и затем, возможно, расщепиться, что противоречит экспериментальным результатам, согласно которым и основная, и дополнительные центральные компоненты практически не изменяют своей ширины и интенсивности при повороте образца в поле вокруг осей [100] и



[010]. Это означает наличие определенного порядка замещения в твердом растворе, отличающегося от обсужденного выше варианта равномерного распределения Ег по решетке. В большей степени с поведением основной и дополнительной компонент спектра ЯМР и одновременно с соотношением их интенсивностей согласуется предположение, что решетка смешанных алюминатов состоит из упорядоченных микрообластей состава  $YAlO_3$  (I),  $Y_{7/8}Er_{1/8}AlO_3$  (II) и  $Y_{1/8}Er_{7/8}AlO_3$  (III) [5]. Кроме того, по-видимому, некоторый объем занимает неупорядоченная фаза, дающая широкие линии на уровне шумов. Фаза I ( $YAlO_3$ ) дает несмещенную центральную линию, фазы II и III дают дополнительные линии, смещенные от основной в сторону больших и меньших частот на одинаковую величину. Из соотношения интенсивностей можно оценить количество I, II и III фаз. Для образца с  $x = 0.90$  доля I фазы составляет  $3/4$ , а доля II и III фаз —  $1/4$  от всего упорядоченного объема кристалла. Для образца с  $x = 0.93$  доля I фазы составляет  $15/16$ , а доля II и III фаз —  $1/15$  от упорядоченного объема твердого раствора. Следует отметить, что из соотношения интенсивностей и концентрации Ег в образце с  $x = 0.93$  наличие неупорядоченной фазы обязательно.

Таким образом, в настоящей работе проведены исследования ЯМР в твердых растворах  $Y_xEr_{1-x}AlO_3$ , на основании которых сделаны предположения о структурных особенностях этих смешанных кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Borum D. P. // Phys. Lett. 1982. V. 91A. N 9. P. 465—468.
- [2] Плетнев Р. Н., Золотухина Л. В., Губанов В. А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983.
- [3] Смарт Д. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968.
- [4] Diehl P. // Math. Res. Bull. 1975. V. 10. N 1. P. 85—90.
- [5] Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983.

Санкт-Петербургский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
29 апреля 1992 г.